

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/19754
C08J 5/24, B29C 67/14 // C08L 63/00	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Dezember 1991 (26.12.91)

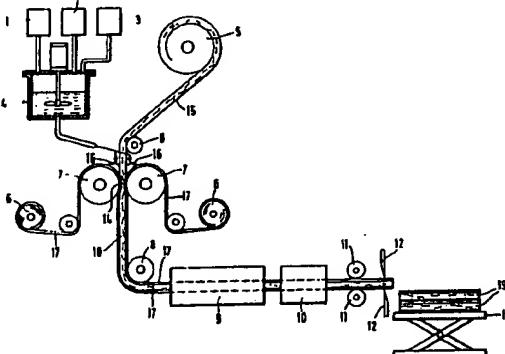
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT91/00070	(74) Anwalt: ISOVOLTA ÖSTERREICHISCHE ISOLIERSTOFFWERKE AG; A-2355 Wiener Neudorf (AT).
(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)	
(30) Prioritätsdaten: A 1293/90 13. Juni 1990 (13.06.90) AT	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ISOVOLTA ÖSTERREICHISCHE ISOLIERSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Industriezentrum Nö-Süd, A-2355 Wiener Neudorf (AT).	
(72) Erfinder; und	Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EICHBERGER, Walter [AT/AT]; Max Margulesweg 14, A-2380 Perchtoldsdorf (AT). WALTER, Peter [AT/AT]; Töllergasse 42/5/7, A-1210 Wien (AT). WIMMER, Wolfgang [AT/AT]; Heiligenstädterstrasse 81/3/41, A-1190 Wien (AT).	Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PREPREG, PROCESS FOR MANUFACTURING IT, AND ITS USE.

(54) Bezeichnung: MIT KUNSTSTOFF IMPRÄGNIERTE MATTE SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

Described is a prepreg impregnated with a solvent-free plastics mixture based on an epoxy resin, a phenol novolak as hardener and, optionally, an accelerator, the mat having a volatile-matter content of less than 0.5 % by wt., preferably less than 0.35 % by wt. The prepreg is manufactured by heating the solvent-free epoxy-resin/phenol-novolak mixture to a temperature of 60 - 140 °C at which the resin mixture has a viscosity of 5,000-50,000 mPa.s, and bringing a strip of fibre mat continuously into contact with the pre-heated epoxy-resin/phenol-novolak mixture in a calender so that the mat is saturated. Prepregs manufactured by this process have good storage characteristics and are suitable for the production of hot-pressed and cured plastics products with high resistance to chemicals and heat.



(57) Zusammenfassung

Es wird eine mit einem lösungsmittelfreien Kunststoffgemisch auf Basis eines Epoxydharzes, eines Phenolnovolaks als Härter und gegebenenfalls eines Beschleunigers imprägnierte Matte angegeben, die einen Anteil an flüchtigen Stoffen von weniger als 0,5 Gew.%, vorzugsweise von weniger als 0,35 Gew.%, aufweist. Zur Herstellung dieser Matte wird ein lösungsmittelfreies Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch auf eine Temperatur von 60 bis 140 °C erwärmt, bei der das Harzgemisch eine Viskosität von 5000 bis 50.000 mPa.s aufweist und mit diesem vorerwärmten Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch eine bahnförmige Fasermatte kontinuierlich in einem Kalander zum gegenseitigen Durchdringen gebracht. Die nach diesem Verfahren hergestellte Matte hat eine gut Lagerfähigkeit und eignet sich zur Herstellung von heißverpreßten und ausgehärteten Kunststoffteilen, die eine hohe Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit aufweisen.

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

**Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Mit Kunststoff imprägnierte Matte sowie Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft eine mit einem duromeren Kunststoffgemisch auf Basis eines Epoxydharzes und eines Phenolnovolaks als Härter imprägnierte lagerfähige Matte aus hochfesten Fasern wie Glasfasern, Kohlestofffasern, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

Stand der Technik

Derartige imprägnierte Matten sind aus der US-A-4,599,268 bekannt, die ein Imprägnierharzgemisch auf Basis von Epoxydharzen wie Tetrabromdiglycidylether des Bisphenols A und einen epoxidierten, nichtlinearen Novolak enthält. Diesem Imprägnierharz wird ein Härter, beispielsweise ein Phenolnovolak zugesetzt. Für den Imprägnierungsvorgang werden das Imprägnierharzgemisch und der Härter in 90 bis 120 Gewichtsteilen an organischen Lösungsmitteln pro 100 Gewichtsteile Feststoffe aufgenommen und mittels üblicher Imprägniervorrichtungen auf die Fasermatten aufgebracht. Die imprägnierte Matte wird bei 140 bis 160°C getrocknet, wobei das Imprägnierharz teilweise aushärtet. Mehrere dieser Prepregs können zu Laminaten wie z.B. kupferkaschierten Platten verpreßt werden, die zur Herstellung gedruckter Schaltungen dienen.

Bei einem solchen sogenannten Naßimprägnierverfahren ist es trotz Verwendung flüchtiger Lösungsmittel schwierig, diese aus dem imprägnierten Trägermaterial zu entfernen, da sie im Verbund durch Solvatbindungskräfte an das Imprägnierharz gebunden sind. Werden die Lösungsmittel jedoch bei höheren Temperaturen verdampfen gelassen, bilden sich Hohlräume im Prepreg, die wiederum die mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie die Chemikalienbeständigkeit negativ beeinflussen.

Wird das Imprägnierharz ohne Zugabe eines Lösungsmittels aufgeschmolzen, ist es schwierig, diese hochviskosen Schmelze gleich-

-2-

mäßig auf das Grundmaterial aufzubringen, wodurch die Produktqualität leidet.

#### Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine mit einem duromeren Kunststoffgemisch aus einem Epoxydharz und einem Phenolnovolak als Härter imprägnierte Matte mit guter Lagerfähigkeit anzugeben. Die daraus hergestellten Laminate zeichnen sich durch hohe Chemikalienbeständigkeit und hohe Temperaturbeständigkeit aus.

Diese Aufgabe wird in der erfindungsgemäßen imprägnierten Matte gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie mit einem lösungsmittelfreien Kunststoffgemisch aus einem Epoxydharz, einen Phenolnovolak als Härter und gegebenenfalls einen Beschleuniger imprägniert ist, wobei deren Anteil an flüchtigen Stoffen vorteilhaft weniger als 0.5 Gew.%, bevorzugt aber weniger als 0.35 Gew.%, beträgt.

In der erfindungsgemäßen imprägnierten Matte beträgt ferner das Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch vorteilhafterweise 30 - 70 Gew.%, der Faseranteil 30 - 70 Gew.% und der gegebenenfalls eingesetzte Füllstoffanteil 0 - 40 Gew.%. Dabei kann diese Matte im Epoxydharzgemisch einen Phenolnovolak vorteilhaft mit einem Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:0,5 bis 1:0,9, vorteilhaft aber 1:0,6 bis 1:0,85 enthalten.

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßen Matte anzugeben.

Gemäß diesem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein lösungsmittelfreies Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch auf eine Temperatur von 60 bis 140°C erwärmt, bei der das Harzgemisch eine Viskosität von 5.000 bis 50.000 mPa.s aufweist, und bei dem mit diesem vorerwärm-

- 3 -

ten Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch eine bahnförmige Fasermatte kontinuierlich in einem Kalander zum gegenseitigen Durchdringen gebracht wird. Vorteilhafterweise durchläuft die auf diese Weise imprägnierte Matte danach eine Heizeinrichtung, in der das Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch in den B-Zustand übergeführt wird. Dabei wird vorzugsweise im Harzgemisch ein Phenolnovolak mit einem Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:0,5 bis 1:0,9, vorteilhaft von 1:0,6 bis 1:0,85, eingesetzt.

10 Die Erfindung betrifft ferner die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Matte zur Herstellung von heißverpreßten und ausgehärteten Kunststoffbauteilen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

15 Die Erfindung wird nachstehend anhand der Figuren 1 und 2, anhand eines Beispiels sowie einer Meßserie zur Bestimmung der Biegefestigkeit erläutert.

Fig. 1 zeigt die Werte der Dauertemperaturbeständigkeit einer erfindungsgemäßen Matte (Kurve A) im Vergleich zu anderen glasfaserverstärkten Kunststoffen wie ungesättigte Polyester (Kurve B) und Polyetheretherketone (Kurve C).

20 Fig. 2 zeigt schematisch eine vorteilhafte Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Sie besteht aus einem für ein Epoxydharz vorgesehenen Vorratsbehälter 1, einem für das Phenolnovolak vorgesehenen Vorratsbehälter 2 und einem Vorratsbehälter 3 für den gegebenenfalls eingesetzten Beschleuniger, einer Mischeinheit 4, den Vorratsrollen 5, 6, den angetriebenen Kalanderwalzen 7. In Produktionsrichtung nachgeschaltet sind eine Umlenkrolle 8, ein Heizkanal 9 mit Kühlzone 10, und ein Abzugswalzenpaar 11 sowie eine Ablängeinheit 12 mit Stöpelvorrichtung 13.

Einige Wege zur Ausführung der Erfindung

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen imprägnierten Matte wird ein Epoxydharz, beispielsweise eines auf Basis eines Bisphenol-A-Diglycidyläthers mit einem Epoxy-Äquivalentgewicht von 170 bis 5 400 eingesetzt.

Der Phenolnovolak wird in zwei Stufen hergestellt, wobei man in der ersten Stufe Phenol und Formaldehyd in einer wässrigen Lösung mit einem Molverhältnis Phenol: Formaldehyd im Bereich von etwa 1:0,3 bis 1:0,7 versetzt, durch Zugabe einer flüchtigen Säure ein 10 saures Milieu einstellt und das Ganze bis zum Abschluß der Kondensationsreaktion auf einer erhöhten Temperatur hält, daß man danach - in einer zweiten Stufe - dem Reaktionsprodukt der ersten 15 Stufe, das zu einem geringen Teil aus Phenol und sonst überwiegend aus Dihydroxydiphenylmethan besteht, Formaldehyd in einer Menge zusetzt. so daß das Molverhältnis aus in der ersten Stufe eingesetztem Phenol:Gesamtmenge des in beiden Stufen umgesetzten Formaldehyds vorteilhaft im Bereich von 1:0,5 bis 1:0,9, vorteilhaft 1:0,6 bis 1:0,85, liegt, und man die Kondensationsreaktion bei erhöhter Temperatur fortsetzt und beendet, und daß man das 20 Kondensationsprodukt vom Wasser abtrennt und außerhalb des Reaktionskessels erstarren läßt und zerkleinert. Dabei kann nach Beendigung der Kondensationsreaktion und der Entfernung des Wassers das noch verbliebene Phenol (Monohydroxybenzol) durch Wasserdampfdestillation zumindest zum größten Teil entfernt werden.

25 Der auf diese Weise synthetisierte Phenolnovolak, das Epoxydharz und ein Beschleuniger, z.B. 2-Methylimidazol, werden jeweils bei 100°C in die Vorratsbehälter 1, 2 bzw. 3 eingebracht. Dann werden das Epoxydharz, der Phenolnovolak und der Beschleuniger in einem 30 Gewichtsverhältnis von z.B. 100:80:0,2 der Mischeinheit 4 zugeführt. Eine von der Vorratsrolle 5 abgezogene Matte 15 wird nun mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min mit Hilfe der angetriebenen Kalanderwalzen 7 durch den Kalanderwalzenspalt 14 geführt und

-5-

dabei mit dem von der Mischeinheit 4 zugeführten Harzgemisch durchtränkt. Die eingesetzte Matte ist dabei beispielsweise eine Glasfasermatte mit einem Flächengewicht von 100 - 2000 g/m<sup>2</sup>.

Die Durchtränkung der Matte 15 mit dem Harzgemisch erfolgt bei einer Temperatur von 100 °C, bei welcher die Härtung des Harzgemisches noch nicht anspringt, das Gemisch bereits aber so niedrigviskos ist, daß die Durchdringung von Mattenmaterial und Harzgemisch rasch und problemlos vor sich geht; dabei bildet sich ein stabiler Harzschwall 16 aus, durch den verhindert wird, daß Luftblasen in den Kalanderwalzenspalt 14 hineingezogen werden. Um einen direkten Kontakt des Harzgemisches mit den Kalanderwalzen 7 zu vermeiden, werden von den Vorratsrollen 6 abgezogene Trennfolien 17 eingesetzt, die man über die Oberflächen der Kalanderwalzen 7 führt und die am Ausgang des Kalanderwalzenspaltes 14 mit der mit dem Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch imprägnierten Matte einen Verbund 18 bilden.

Dieser Verbund 18 wird an der Rolle 8 in horizontale Richtung umgelenkt und durchläuft anschließend den Heizkanal 9, in welchem es rasch auf 160°C aufgeheizt und während einer Verweilzeit von 8 min aufgeheizt und auf dieser Temperatur gehalten wird. Dadurch wird das Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch in einen vorbestimmten, durch die Länge dieser Verweilzeit einstellbaren B-Zustand übergeführt.

Danach wird der Verbund 18 in der Kühlzone 10 auf Raumtemperatur (23°C) abgekühlt, mit Hilfe des Walzenpaars 11 abgezogen und schließlich bei 11 bzw. 12 abgelängt und auf der Stapelvorrichtung 13 abgestapelt. Die abgelängten Verbunde 19 bestehen also aus einem Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch im B-Zustand als Matrix und einer durch die Matte gebildeten Faserverstärkung; sie sind an beiden Seiten mit Trennfolien versehen.

Zur Messung des volatilen Gehalts (= Anteil an flüchtigen Stof-

-6-

fen) wird beispielsweise eine dieser Matten mit den Maßen 10 x 10 cm ausgewogen und anschließend bei 165°C im Trockenschrank für 5 min aufbewahrt. Der Gewichtsverlust in % bezogen auf das Gewicht vor dem Erhitzen ist ein Maß für den volatilen Gehalt (a).

Vergleichsweise dazu wurde der volatile Gehalt einer Matte, die nach einem bekannten Imprägnierverfahren unter Verwendung von Methanol als Lösungsmittel imprägniert wurde, gemessen (b).

	10	Harzgehalt d. Matte Gew.%	Flächengew. g/m <sup>2</sup>	Imprägnierharz g	LM g	Vg Gew.%
	(a)	50	800	800	0	0.35
	(b)	50	800	800	1363	1.5 (=60%ige Lösg)

LM = Lösungsmittel

15 Vg = volatiler Gehalt

Der volatile Gehalt der mit Lösungsmittel imprägnierten Matte beträgt daher ein Fünffaches des volatilen Gehalts der erfindungsgemäßen Matte. Dieser hohe Anteil an flüchtigen Stoffen beeinflußt, wie bereits erwähnt, die Produkteigenschaften sowie die 20 physikalischen Eigenschaften negativ.

Die Lagerfähigkeit der imprägnierten Matte 19 bei 260°C wird anhand von Biegefestigkeitsmessungen dokumentiert.

		Biegefestigkeit MPa	Modul MPa
	0	323	12000
25	72h	291	12500
	120h	270	13500

-7-

Da sich die Biegefestigkeit der erfindungsgemäßen Matte 19 bei erhöhter Temperatur kaum ändert, kann auf eine gute Lagerfähigkeit geschlossen werden.

Aus dem angeschlossenen, sogenannten Arrhenius-Diagramm (siehe Fig. 1) sind die Werte der Dauertemperaturbeständigkeit einer erfindungsgemäßen imprägnierten Glasfasermatte 19 im Vergleich zu anderen glasfaserverstärkten Kunststoffen wie ungesättigte Polyester und PEEK ersichtlich. Im vorliegenden Fall gibt jeder Punkt im Diagramm bei einer Dauertemperaturbelastung für eine bestimmte Temperatur, dargestellt in  $1/T \cdot (10^{-3})$ , jene Zeit in Stunden an, nach der zum Beispiel ein vorgegebener mechanischer Wert - im vorliegenden Fall die Biegefestigkeit - auf 50% seines Ausgangswertes abgesunken ist. Man sieht, daß bei der erfindungsgemäßen imprägnierten Glasfasermatte (Kurve A) die Lebensdauer mit steigender Temperatur wesentlich weniger stark abfällt als bei einem glasfaserverstärkten UP (Kurve B). Besonders bei Temperaturen über 200°C ist die Lebensdauer des erfindungsgemäßen Materials vergleichbar mit der von glasfaserverstärktem PEEK (Kurve C).

#### Gewerbliche Verwertbarkeit

Die erfindungsgemäß hergestellte Matte dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung von heißverpreßten und ausgehärteten Kunststoffteilen. Dazu wird zum Beispiel diese Matte in einer oder mehreren Lagen in eine Preßform eingesetzt und unter Heißverpressung und gleichzeitiger Aushärtung des Kunstharzgemisches Formkörper mit hoher Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit hergestellt.

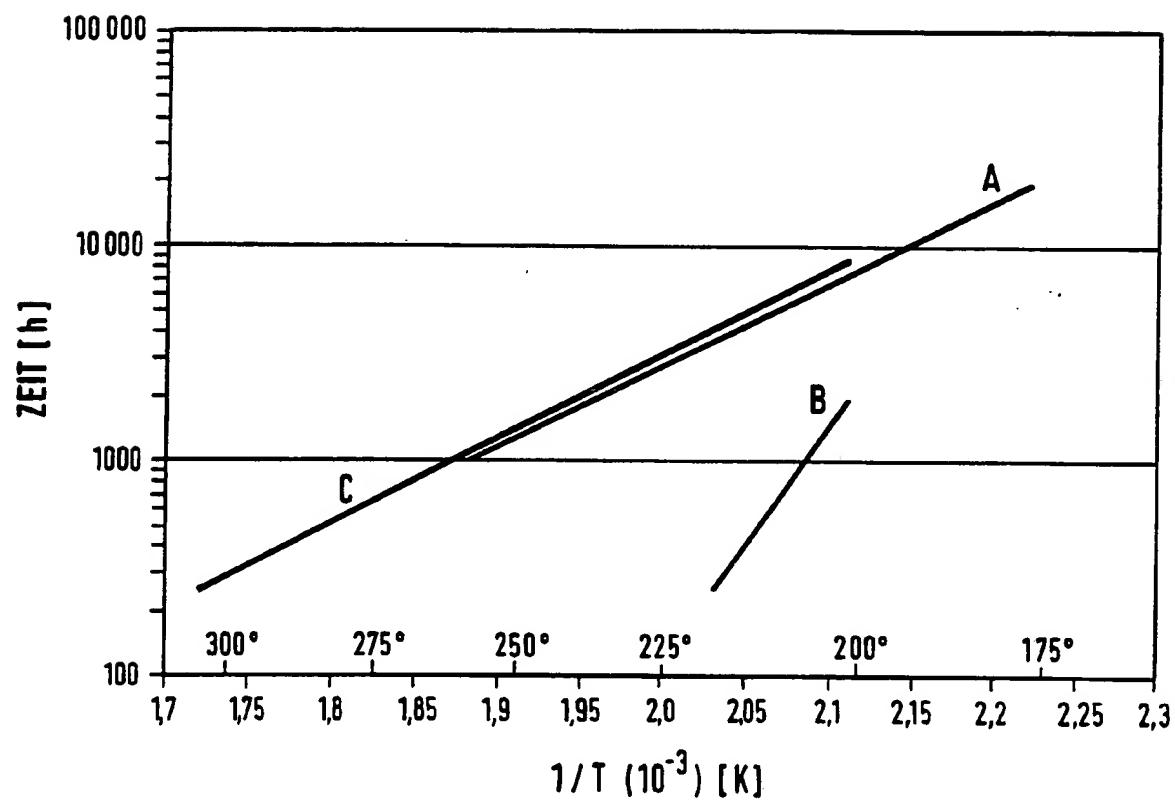
Patentansprüche

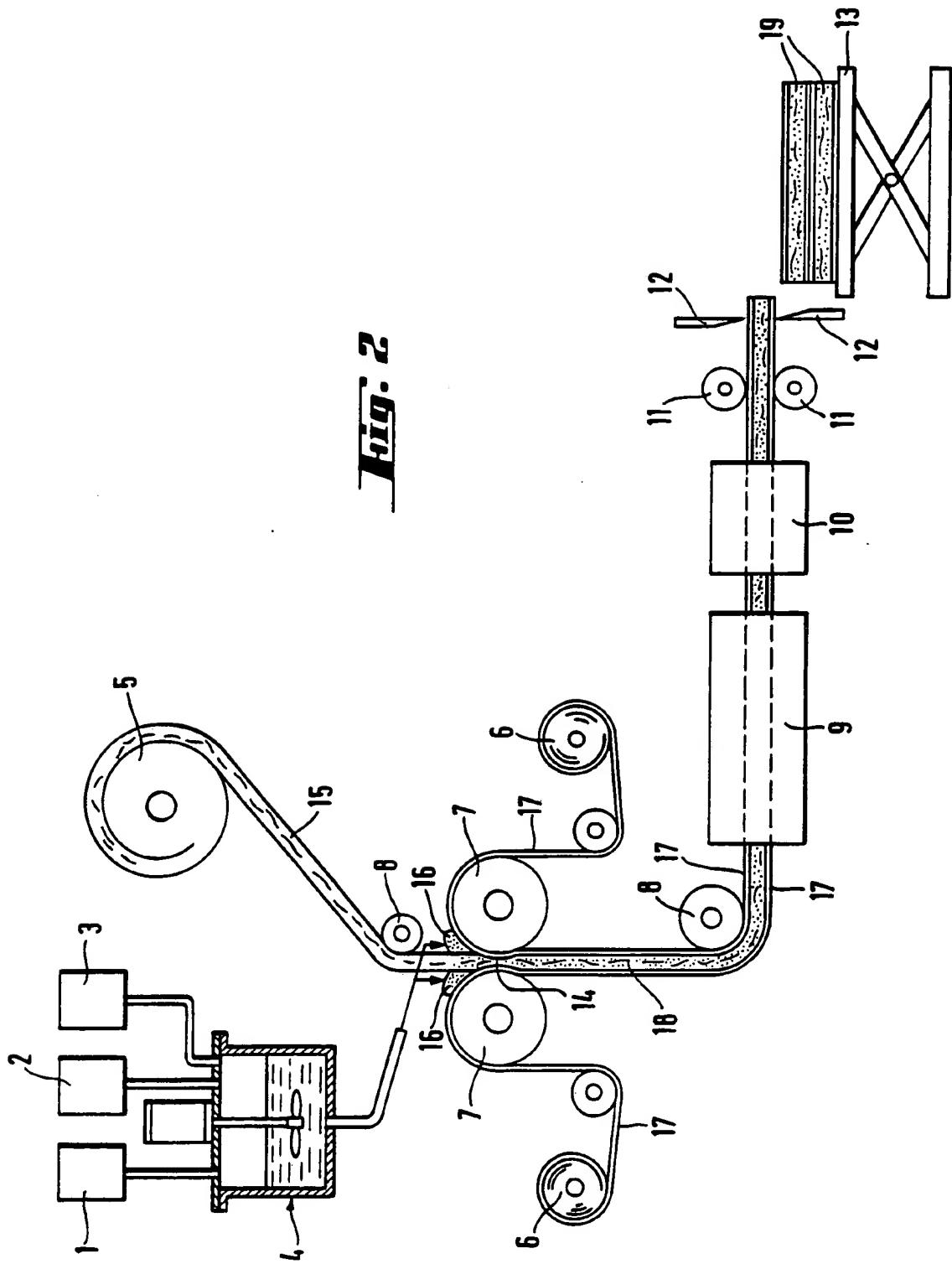
1. Mit einem duromeren Kunststoffgemisch auf Basis eines Epoxydharzes und eines Phenolnovolaks als Härter imprägnierte, lagerfähige Matte aus hochfesten Fasern wie Glasfasern, Kohlenstofffasern und dgl., dadurch gekennzeichnet, daß die Matte mit einem lösungsmittelfreien Kunststoffgemisch auf Basis eines Epoxydharzes, eines Phenolnovolakes als Härter und gegebenenfalls eines Beschleunigers imprägniert ist.
2. Imprägnierte Matte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die imprägnierte Matte einen Anteil an flüchtigen Stoffen von weniger als 0.5 Gew.%, bevorzugt von weniger als 0.35 Gew.%, aufweist.
3. Imprägnierte Matte nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Matte eine Glasfasermatte ist.
4. Imprägnierte Matte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch von 30 - 70 Gew.%, einen Faseranteil von 70 - 30 Gew.% und gegebenenfalls Füllstoffe von 0 - 40 Gew.% enthält.
5. Imprägnierte Matte nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie im Harzgemisch einen Phenolnovolak mit einem Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:0,5 bis 1,09, vorteilhaft aber von 1:0,6 bis 1:0,85, enthält.
6. Verfahren zur Herstellung einer imprägnierten Matte nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein lösungsmittelfreies Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch auf eine Temperatur von 60 bis 140°C erwärmt wird, bei der das Harzgemisch eine Viskosität von 5000 bis 50.000 mPa.s aufweist,

-9-

und daß mit diesem vorerwärmten Epoxydharz-Phenolnovolak-Gemisch eine bahnförmige Fasermatte kontinuierlich in einem Kalander zum gegenseitigen Durchdringen gebracht wird.

- 5 7. Verfahren zur Herstellung einer imprägnierten Matte nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die im Kalander imprägnierte Matte eine Heizeinrichtung durchläuft, in der das Epoxyd-Phenolnovolak-Gemisch in einen vorbestimmten B-Zustand übergeführt wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüchen 5 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Harzgemisch ein Phenolnovolak mit einem Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:0,5 bis 1:0,9, vorteilhaft von 1:0,6 bis 1:0,85, eingesetzt wird.
9. Verwendung einer Matte nach einem der Ansprüche 1 bis 5 Ausgangsmaterial zur Herstellung von heißverpreßten und ausgehärteten Kunststoffteilen.

Fig. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REP RT

International Application No PCT/AT 91/00070

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. 5 C 08 J 5/24, B 29 C 67/14 // C 08 L 63:00

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl. 5	C 08 J B 29 C

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched \*

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT \*

Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	Chemical Abstracts, volume 100, No. 6, 6 February 1984, (Columbus, Ohio, US), see abstract 35444h, & JP, A, 58107312 (HITACHI CHEMICAL) 27 June 1983	1,3,9
Y	--	2,4-8
Y	Database WPIL (Derwent), No. 83/0750597, & JP, A, 58124640 (HITACHI), see abstract	2-5,8
Y	US, A, 3291672 (SONNEBORN) 13 December 1966, see figure 1	6,7,9
A	Chemical Abstracts, volume 111, No. 16, 16 October 1989, (Columbus, Ohio, US), see page 56, abstract 135504y, & JP, A, 1110526 (ASAHI) 27 April 1989	6
	-----	

\* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"G" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

10 September 1991 (10.09.91)

Date of Mailing of this International Search Report

16 October 1991 (16.10.91)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

AT 9100070  
SA 48622

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/10/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3291672		None	

EPO FORM P049

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/AT 91/00070

## I. KLASSEKLAFFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC  
Int.Cl.5 C 08 J 5/24 B 29 C 67/14 // C 08 L 63:00

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	C 08 J	B 29 C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>

Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	Chemical Abstracts, Band 100, Nr. 6, 6. Februar 1984, (Columbus, Ohio, US), siehe Zusammenfassung 35444h, & JP, A, 58107312 (HITACHI CHEMICAL) 27. Juni 1983 ---	1,3,9
Y	---	2,4-8
Y	Database WPIL (Derwent), Nr. 83/0750597, & JP, A, 58124640 (HITACHI), siehe Zusammenfassung ---	2-5,8
Y	US,A,3291672 (SONNEBORN) 13. Dezember 1966, siehe Figur 1 ---	6,7,9
A	Chemical Abstracts, Band 111, Nr. 16, 16. Oktober 1989, (Columbus, Ohio, US), siehe Seite 56, Zusammenfassung 135504y, & JP, A, 1110526 (ASAHI) 27. April 1989 -----	6

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :

- <sup>A</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- <sup>E</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- <sup>L</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- <sup>O</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- <sup>P</sup> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- <sup>T</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- <sup>X</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- <sup>Y</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- <sup>&</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10-09-1991	16.10.91
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevoßmächtigten Bediensteten J. TORIBIO

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

AT 9100070  
SA 48622

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 02/10/91.  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 3291672		Keine	

EPO FORM 10473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82